

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-064527

(43)Date of publication of application : 13.03.2001

(51)Int.Cl. C09B 23/00
G03C 1/12
G03C 1/498

(21)Application number : 11-239723

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 26.08.1999

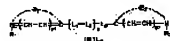
(72)Inventor : OSHIYAMA TOMOHIRO
KAGAWA NOBUAKI
ISHII FUMIO
DAIBA SHINICHI

(54)SILVER HALIDE PHOTOGRAPH PHOTOSENSITIVE MATERIAL, HEAT DEVELOPING SILVER HALIDE PHOTOGRAPH PHOTOSENSITIVE MATERIAL AND METHINE PIGMENT

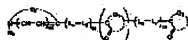
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photograph photosensitive material spectral-sensitized to a higher sensitivity without deteriorating its stock stability or its fog by blending a methine pigment.

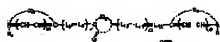
SOLUTION: This silver halide photograph photosensitive material contains a methine pigment of formula I, II, or III having a hydroxyl amine of formula IV, V or VI and a group derived from their derivatives in the molecule. In the formulas, Z1 to Z5 are each a nonmetallic atom group forming a 5-membered or 6-membered complex ring containing a nitrogen; Q1-Q3 are each a nonmetallic atom group; M1 and M2 are each an electric-charge-neutralizing counter ion; n1 and n2 are each 0 or more; L1-L12 are each a methine group or a substituted methine group; u1-u5 are each 0 or 1; S is 0-4; (r) is 0 or 1; t1 is 0-4; t2 is 0-3; v1 and v2 are each 0-2; R1, R2, R4 and R5 are each an aliphatic group, formula IV, V or VI, while both R1 and R2 or both R4 and R5 are not aliphatic groups; R3 is formula IV, V or VI; J1-J3 are each a bivalent coupling group; and Ra1, Ra2 and Ra3 are each an alkyl, an alkenyl, an aryl, an acryl, an amino, an alkoxy, a hydroxylamino, H or the like.



I



II



III



IV



V



VI

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 01.06.2007

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-64527

(P2001-64527A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00	M 2 H 0 2 3
G 0 3 C 1/12		G 0 3 C 1/12	2 H 1 2 3
1/498	5 0 3	1/498	5 0 3 4 H 0 5 6

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願平11-239723	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成11年8月26日 (1999.8.26)	(72) 発明者	押山 智寛 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
		(72) 発明者	香川 宣明 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
		(72) 発明者	石井 文雄 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料、熱現像ハロゲン化銀写真感光材料及びメチン色素

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、保存安定性やかぶりの劣化を伴わずに、高感度に分光増感された新規なメチン色素を用いたハロゲン化銀写真感光材料、熱現像ハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。また、新規なメチン色素を提供することにある。

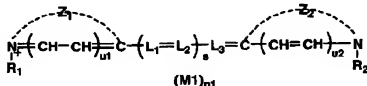
【解決手段】 ヒドロキシルアミン及びその誘導体から導かれる基を分子内に有するメチン色素を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【特許請求の範囲】

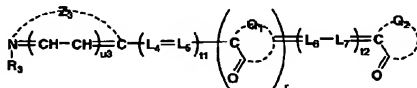
【請求項1】 ヒドロキシルアミン及びその誘導体から導かれる基を分子内に有するメチン色素を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項2】 前記ヒドロキシルアミン誘導体がヒドロキサム酸誘導体であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

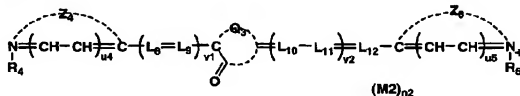
一般式(I)



一般式(II)



一般式(III)



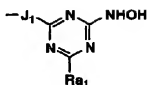
* 【請求項3】 下記一般式 (IV)、(V) または (VI) で表される基の少なくとも1つを分子内に有する下記一般式 (I)、(II) または (III) で表されるメチン色素を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【化1】

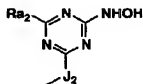
【化2】

〔一般式 (I)、(II)、(III) 中、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄ および Z₅ はそれぞれ、5員または6員の含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表す。Q₁、Q₂ および Q₃ はそれぞれ酸性核を形成するに必要な非金属原子群を表す。M1 および M2 は電荷中和対イオンを表し、n1 および n2 は分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。L₁、L₂、L₃、L₄、L₅、L₆、L₇、L₈、L₉、L₁₀、L₁₁ および L₁₂ はそれぞれ、メチン基または置換メチン基を表し、他のメチン基と環を形成していてもよく、或いは助色団と環を形成していてもよい。u1、u2、u3、u4 および u5 はそれぞれ0または1の整数を表す。sは0、1、2、3または4の整数を表す。rは0または1の整数を表す。t1は0、1、2、3または4の整数を表し、t2は0、1、2または3の整数を表すが、r=0の場合には(t1+t2)は0<(t1+t2)≤6の整数を表す。v1 および v2 はそれぞれ0、1または2の整数を表す。R₁、R₂、R₄ および R₅ はそれぞれ脂肪族基あるいは下記一般式 (IV)、(V) または (VI) で表される基を表す。ただし、R₁ および R₂ の双方、または、R₄ および R₅ の双方が脂肪族基であることはない。R₃ は、下記一般式 (IV)、(V) または (VI) で表される基を表す。】

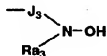
一般式(IV)



一般式(V)



一般式(VI)



〔一般式(IV)、(V)または(VI)中、 J_1 、 J_2 および J_3 は二価の連結基を表し、 Ra_1 、 Ra_2 および Ra_3 はそれぞれ、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基、アルコキシ基、ヒドロキシアミノ基または水素原子を表す。〕

【請求項4】 前記一般式(IV)、(V)または(VI)で表される基を、前記メチン色素の核上に有することを特徴とする請求項3に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

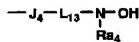
【請求項5】 前記一般式(IV)、(V)または(VI)で表される基を、前記メチン色素の核であるアゾール環の窒素原子上に有することを特徴とする請求項4に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項6】 前記一般式(IV)、(V)または(VI)で表される基を、前記メチン色素のメチン鎖上に有することを特徴とする請求項3、4または5に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

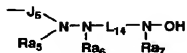
【請求項7】 前記一般式(VI)で表される基が、下記一般式(VII)または(VIII)で表されることを特徴とする請求項3、4、5または6に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【化3】

一般式(VII)



一般式(VIII)



〔式中、 J_4 および J_5 は二価の連結基を表し、 Ra_1 、 Ra_2 、 Ra_3 および Ra_4 はそれぞれ、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。 L_{13} および L_{14} はそれぞれ、 —CO— 、 —SO— または $\text{—SO}_2\text{—}$ を表す。〕

20 【請求項8】 ヒドロキシルアミン及びその誘導体から導かれる基を分子内に有するメチン色素を含有することを特徴とする熱現像ハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項9】 上記一般式(I)、(II)または(III)で表されるメチン色素を含有することを特徴とする熱現像ハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項10】 ヒドロキシルアミン及びその誘導体から導かれる基を分子内に有することを特徴とするメチン色素。

30 【請求項11】 上記一般式(IV)、(V)または(VI)で表される基の少なくとも1つを分子内に有する上記一般式(I)、(II)または(III)で表されることを特徴とするメチン色素。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なメチン色素を用いたハロゲン化銀写真感光材料、熱現像ハロゲン化銀写真感光材料および新規なメチン色素に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀写真感光材料に要求される性能は、高感度化、高画質化、保存条件による性能変動の最小化等多岐にわたり、更に今後は、現像進行性などを早めた迅速処理適性を加味する必要があり、その要求レベルは近年益々高まってきている。

【0003】特に、高感度化という点では、昨今のデジタルカメラの技術進歩により、ハロゲン化銀感光材料の優位性を保持するためにはかぶりや保存性を保持したままで、更なる高感度化が必要である。ハロゲン化銀乳剤の高感度化技術、即ち、増感技術は、ハロゲン化銀乳剤の製造方法に関するもの、ハロゲン化銀乳剤の化学増感に関するもの、ハロゲン化銀乳剤の分光増感に関するもの

の、ハロゲン化銀感光材料の設計方法に関するもの、ハロゲン化銀感光材料の現像プロセスに関するもの等々、各種の方法が知られているが、ハロゲン化銀の感光域を拡大する分光増感技術は、情報を効率的に記録する上で不可欠なものである。

【0004】分光増感は、ハロゲン化銀結晶へある種のシアニン色素やメロシアニン色素類を吸着させ、該色素が吸収した波長の光エネルギーを担体である感光性ハロゲン化銀結晶へ伝達させることによって行われている。

【0005】これらの分光増感色素は単にハロゲン化銀乳剤の感光波長域を拡大するだけでなく、以下の諸条件を満足させるものでなければならない。

- 【0006】1) 分光増感域が適切であること
 - 2) 分光増感効率が高いこと
 - 3) 他の添加剤、例えば、安定剤、カブリ防止剤、塗布助剤、高沸点溶剤等との間に悪い相互作用がないこと
 - 4) カブリ発生やガンマ変化等、特性曲線に悪影響を与えないこと
 - 5) 増感色素を含有したハロゲン化銀写真感光材料を経時させたとき（特に、高温・高湿下で保存した場合）にカブリ等の写真性能を変化させないこと
 - 6) 添加された感光色素が異なる感光波長域の層へ拡散して色濁りを起こさないこと
 - 7) 現像定着水洗した後は感光色素が抜けて、色汚染を引き起こさないこと
- しかしながら、従来開示されている分光増感色素は、未だこれら諸条件すべてを充分満足する水準には至っていない。

【0007】特に、赤外領域の分光増感色素に関しては、米国特許第4,536,473号、欧州特許第0420012号等にもみられるように、様々な色素が研究されている。しかし、これらの増感色素は赤外領域のピークが鋭くなく、感度の低い吸収をもち、生試料の保存性にも劣っていた。これらの欠点を改良するために、特開平5-72660号では、色素を形成するアゾール環の窒素原子上に無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基を導入した増感色素を開発し改良を試みているが、十分ではなかった。

【0008】また、特開平5-45775号、特開平8-328189号では、分岐アルキル基、分岐アリアル基を導入して改良し、また、特開平9-022086号では分岐スルホアルキル基を導入して改良を試みているが、これらの改良でも色増感能に関しては十分に改良されていないかった。

【0009】また、谷忠昭（T. Tani）等著、ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー、(Journal of the Physical Chemistry) 94巻、1298ページ（1990年）に記載されているように、2.5Vより貴な還元電位を持つ増感色素は分光増感の相対量子収率が低いことが知

られている。このような色素の分光増感の相対量子収率を高めるために、前述の“ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス”（The Theory of the Photographic Process）259～265頁（1966年刊）に記載されているような正孔捕獲による強色増感が提案されている。しかしながら、より効果的な強色増感剤が望まれている。より効果的な強色増感剤として、特開平8-184932号、特開平7-84332号、特開平7-92600号等では、正孔捕獲剤の機能を有する基をメチン色素に組み込んで、強色増感の効果をj得ているが、十分な効果をj得るのにはまだ不十分であった。

【0010】また、近年、最終画像を生成するために、液体現像剤を使用しない、いわゆるドライ感光材料が調液フリーによる作業性や廃液レスによる環境保護の観点から望まれていた。

【0011】しかしながら、熱現像銀塩写真感光材料から得られる銀画像は、液体現像によるドライ感光材料から得られる銀画像に比べ、感度、黒色性が低く、感度向上の為に新規分光増感色素が求められていた。

【0012】一方、近年、情報量の急速な増大に伴い、大容量の光記録媒体が脚光を浴びている。安価な半導体レーザーにより容易に、かつ高密度に情報記録できる有機光記録媒体をj作製するために、赤色から近赤外領域の光を効率よくj吸収する新規長波長吸収色素が望まれていた。

【0013】
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、保存安定性やかぶりの劣化を伴わずに、高感度に分光増感された新規なメチン色素を用いたハロゲン化銀写真感光材料、熱現像ハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。また、新規なメチン色素を提供することにある。

【0014】
【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

【0015】1. ヒドロキシルアミン及びその誘導体から導かれる基を分子内に有するメチン色素を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

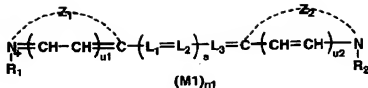
【0016】2. 前記ヒドロキシルアミン誘導体がヒドロキサム酸誘導体であることを特徴とする1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0017】3. 下記一般式（IV）、（V）または（V1）で表される基の少なくとも1つを分子内に有する下記一般式（I）、（II）または（III）で表されるメチン色素を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

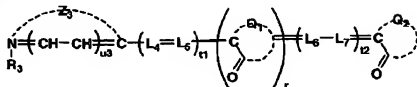
【0018】

【化4】

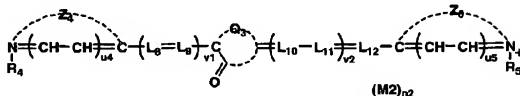
一般式(I)



一般式(II)



一般式(III)



【0019】一般式(I)、(II)、(III)中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 および Z_5 はそれぞれ、5員または6員の含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表す。 Q_1 、 Q_2 および Q_3 はそれぞれ酸性核を形成するに必要な非金属原子群を表す。 $M1$ および $M2$ は電荷中和対イオンを表し、 $n1$ および $n2$ は分子内の電荷を中和させるために必要な以上の数を表す。 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、 L_7 、 L_8 、 L_9 、 L_{10} 、 L_{11} および L_{12} はそれぞれ、メチン基または置換メチン基を表し、他のメチン基と環を形成していないか、或いは助色団と環を形成してもよい。 $u1$ 、 $u2$ 、 $u3$ 、 $u4$ および $u5$ はそれぞれ0または1の整数を表す。 s は0、1、2、3または4の整数を表す。 r は0または1の整数を表す。

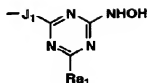
表す。t 1 は 0、1、2、3 または 4 の整数を表し、t 2 は 0、1、2 または 3 の整数を表すが、r = 0 の場合には (t 1 + t 2) は 0 < (t 1 + t 2) ≤ 6 の整数を表す。v 1 および v 2 はそれぞれ 0、1 または 2 の整数を表す。R₁、R₂、R₃ および R₄ はそれぞれ脂肪族基あるいは下記一般式 (IV)、(V) または (VI) で表される基を表す。ただし、R₁ および R₂ の双方、または、R₃ および R₄ の双方が脂肪族基であることはない。R₃ は、下記一般式 (IV)、(V) または (VI) で表される基を表す。]

【0020】

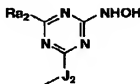
【化5】

9

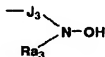
一般式(IV)



一般式(V)



一般式(VI)



【0021】〔一般式(IV)、(V)または(VI)中、 J_1 、 J_2 および J_3 は二価の連結基を表し、 Ra_1 、 Ra_2 および Ra_3 はそれぞれ、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基、アルコキシ基、ヒドロキシアミノ基または水素原子を表す。]

4. 前記一般式(IV)、(V)または(VI)で表される基を、前記メチン色素の核上に有することを特徴とする3に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0022】5. 前記一般式(IV)、(V)または(VI)で表される基を、前記メチン色素の核であるアゾール環の窒素原子上に有することを特徴とする4に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

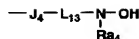
【0023】6. 前記一般式(IV)、(V)または(VI)で表される基を、前記メチン色素のメチン鎖上に有することを特徴とする3、4または5に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0024】7. 前記一般式(VI)で表される基が、下記一般式(VII)または(VIII)で表されることを特徴とする3、4、5または6に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

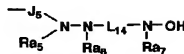
【0025】

【化6】

一般式(VII)



一般式(VIII)



【0026】〔式中、 J_4 および J_5 は二価の連結基を表し、 Ra_4 、 Ra_5 、 Ra_6 および Ra_7 はそれぞれ、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。 L_{13} および L_{14} はそれぞれ、 $-CO-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表す。]

8. ヒドロキシルアミン及びその誘導体から導かれる基を分子内に有するメチン色素を含有することを特徴とする熱現像ハロゲン化銀写真感光材料。

【0027】9. 上記一般式(I)、(II)または(III)で表されるメチン色素を含有することを特徴とする熱現像ハロゲン化銀写真感光材料。

【0028】10. ヒドロキシルアミン及びその誘導体から導かれる基を分子内に有することを特徴とするメチン色素。

【0029】11. 上記一般式(IV)、(V)または(VI)で表される基の少なくとも1つを分子内に有する上記一般式(I)、(II)または(III)で表されることを特徴とするメチン色素。

【0030】以下、本発明を詳細に説明する。

【0031】本発明のヒドロキシルアミン及びその誘導体から導かれる基を分子内に有するメチン色素（以下単に、本発明のメチン色素ともいう）について説明する。 10

【0032】本発明の新規メチン色素の特徴は、最高占

有軌道（HOMO）の高い部分構造を含有することである。その部分構造の代表例がヒドロキシルアミン類であり、その強い還元能力によりメチン色素としてもホールトラップの機能が高まると考えられる。ヒドロキシルアミン類の中でも、特にヒドロキサム酸から誘導される基が好ましい。

【0033】本発明のメチン色素を構成するヒドロキシルアミン及びその誘導体から導かれる基は、例えば下記のようなものである。

【0034】

【化7】

13

(P-1)



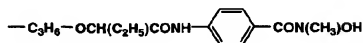
(P-3)



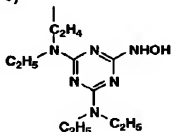
(P-4)



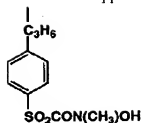
(P-5)



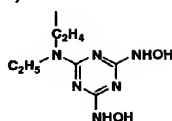
(P-6)



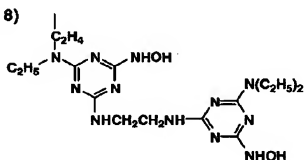
(P-2)



(P-7)



(P-8)



(P-9)



【0035】本発明のメチン色素の中でも本発明の一般式(1)、(II)または(III)で表されるメチン色素が好ましい。

【0036】以下、本発明の一般式(1)、(II)または(III)で表されるメチン色素について説明する。

【0037】前記一般式(1)、(II)、(III)において、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄およびZ₅はそれぞれ、5員または6員の含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表すが、該5員または6員の含窒素複素環としては、例えばインドール環、ピロール環、ビリジン環、キノリン環、イソキノリン環、オキサゾール環、ベンゾオ

キサゾール環、ナフトオキサゾール環、イミダゾール環、ベンズイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、ピラゾール環、インダゾール環、ナフトピラゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトセレナゾール環、テルラゾール環、ベンゾテルラゾール環、ナフトテルラゾール環等が挙げられる。好ましくは、ベンゼン環などと縮合している環が好ましく、キノリン環、イソキノリン環、ベンズオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、ベンズイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環

等が挙げられる。

【0038】これらの環は置換基を有していても良い。好ましい置換基の例としては置換されてもよいアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、エトキシエチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 α -クロロベンジル基、フェニル基など)、アルケニル基(例えば、エチニル基、アリル基、ブテニル基など)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基など)、置換されてもよいアリール基(例えば、フェニル基、トリル基、クロルフェニル基、ピフェニル基など)、置換されてもよいヘテロ環基(例えばピロリル基、チエニル基、イミダゾリル基、フランリル基、ピリジニル基、チアジアゾリル基、5-メチルベンゾチアゾリル基など)、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子など)、シアノ基、水酸基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、メルカプト基、置換されてもよいアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、ポリ(エチレンオキシ)基など)、置換されてもよいアリールオキシ基、

(例えばフェノキシ基など)、カルボニル基(例えばアセチル基、プロピオニル基、オクタノイル基、ラウロイル基、ステアロイル基、アセトアセチル基、ベンゾイル基、チエニルカルボニル基など)、オキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、アセトアセチルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基など)、アミド基(例えば、アセトアミド基、プロピオンアミド基、オクタノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基など)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、トシル基など)、置換されてもよいアミノ基(例えばアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジオクチルアミノ基など)置換されてもよいアルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ベンジルチオ基など)、置換されてもよいアリールチオ基(例えばフェニルチオ基など)などが挙げられる。

【0039】 Q_1 、 Q_2 および Q_3 はそれぞれ酸性核を形成するに必要な非金属原子群を表すが、 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 はそれぞれ、メチン基結合箇所隣に隣接するケト基と連結して環状基である酸性核を形成するに必要な非金属原子群を表すものであり、 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 によってそれぞれ形成される該酸性核は、公知のメロシアン色素系に使用される酸性の環核であり、具体的には例えば、イソオキサゾロン系(例えば、2-イソオキサゾリン-5-オン等)、オキサゾリン系(例えば、2-チオ-オキサゾリン-2、4-ジオン、2、4-オキサゾリンジオン、オキサゾリン-4-オン、2-オキサゾリン-4-オン等)、チアゾリン系(例えば、2-チオ-チアゾリン-2、4-ジオン、2、4-チアゾリンジ

ン、チアゾリン-4-オン、2-チアゾリン-4-オン等)、イミダゾリン系(例えば、2-チオ-イミダゾリン-2、4-ジオン、2、4-イミダゾリンジオン、イミダゾリン-4-オン、2-イミダゾリン-4-オン等)、セレナゾリン系(例えば、2-チオ-セレナゾリン-2、4-ジオン、2、4-セレナゾリンジオン、セレナゾリン-4-オン、2-セレナゾリン-4-オン等)、ピリジン系(例えば、テトラヒドロピリジン-2、4-ジオン、テトラヒドロピリジン-2、6-ジオン等)、ピリミジン系(例えば、テトラヒドロピリミジン-2、4-ジオン、テトラヒドロピリミジン-2、6-ジオン、ヘキサヒドロピリミジン-2、4、6-トリオン、2-チオ-ヘキサヒドロピリミジン-2、4、6-トリオン等)、ピラゾリン系(ピラゾリン-5-オン、ピラゾリン-3、5-ジオン等)、炭素環系(例えば、シクロペンタン-2、5-ジオン、シクロヘキサン-2、6-ジオン、シクロヘキセン-2、6-ジオン等)、ピラゾリジン系(例えば、ピラゾロ[3,4-b]ピリジン-3、6-ジオン等)、ピラゾロピリミジン系(例えば、ピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-2-オン等)、ピラゾロ[2,3-a]イミダゾール-6-オン等)等の酸性核が挙げられる。

【0040】上記酸性核上には、その任意の位置に置換基を有していてもよく、該置換基としては例えば、無置換のアリール基、置換、無置換のアルキル基、ヘテロ環基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ウレイド基、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、シアノ基、アシル基、カルボキシ基、フォスフォリル基、アミド基、イミド基、スルホニル基、スルフィニル基、スルファモイルアミノ基、スルファモイル基、スルホンアミド基等が挙げられる。

【0041】 $M1$ 、 $M2$ は電荷中和対イオンを表し、分子内の電荷を中和する働きをする。対イオンとしては、カチオンあるいは酸アニオンが用いられ、カチオンの具体例としては、プロトン、有機アンモニウムイオン(例えば、トリエチルアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等の各イオン)、無機カチオン(例えば、リチウム、ナトリウム、カルシウム等の各カチオン)が挙げられ、酸アニオンの具体例としては、例えば、ハロゲンイオン(例えば、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン等)、 p -トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、4フッ化ホウ素イオン等が挙げられる。

【0042】 $n1$ 、 $n2$ は分子内の電荷を中和させるために必要な数であり、分子内塩を形成して電荷が中和される場合には0となる。

【0043】 $L1$ 、 $L2$ 、 $L3$ 、 $L4$ 、 $L5$ 、 $L6$ 、 $L7$ 、 $L8$ 、 $L9$ 、 $L10$ 、 $L11$ 、 $L12$ で表されるメチン基、また

は、置換メチン基について説明する。 s 、 t_1 、 t_2 、 v_1 、 v_2 が1以上の場合に繰り返して表されるメチン基は各々同一でも異なってもよい。

【0044】 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、 L_7 、 L_8 、 L_9 、 L_{10} 、 L_{11} 、 L_{12} で表される置換メチン基の置換基としては、例えば、置換もしくは無置換のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、2-カルボキシエチル基）、置換もしくは無置換のアリール基（例えば、フェニル基、*o*-カルボキシフェニル基）、複素環基（例えば、バルビツール酸）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基）、アミノ基（例えば、 N 、 N -ジフェニルアミノ基、 N -メチル- N -フェニルアミノ基、 N -メチルピラゾリル基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基）等が挙げられる。

【0045】また、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、 L_7 、 L_8 、 L_9 、 L_{10} 、 L_{11} 、 L_{12} で表される置換メチン基の置換基は、他のメチン基と環を形成していてもよく、また、助色団と環を形成してもよい。また、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。これら置換基としては、置換あるいは無置換のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、クロロエチル基、ベンジル基）、置換あるいは無置換のアリール基（例えば、フェニル基、*p*-クロロフェニル基）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、フッ素原子）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基）及びその他の1価および2価の基が挙げられる。

【0046】 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ脂肪族基あるいは下記一般式(IV)、(V)または(VI)で表される基を表す。ただし、 R_1 および R_2 の双方、または、 R_3 および R_4 の双方が脂肪族基であることはない。 R_3 は、下記一般式(IV)、(V)または(VI)で表される基を表す。

【0047】 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 でそれぞれ表される脂肪族基としては、直鎖あるいは分岐のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、1-*so*-ペンチル基、2-エチルヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基等）、アラキル基（例えばベンジル基、フェネチル基等）等が挙げられる。

【0048】前記一般式(IV)、(V)、(VI)、(VII)において、 J_1 、 J_2 、 J_3 、 J_4 、 J_5 でそれぞれ示される2価の連結基は、メチン色素とヒドロキシルアミン及びその誘導体とを連結することが可能な基を表す。具体的には、炭素数1~10の置換もしくは無置換の飽和アルキレン基、芳香環基、ヘテロ環基等が挙げられる。該炭素数1~10の置換もしくは無置換の飽

和アルキレン基は、ヘテロ原子を含んでもよく、部分的に環を形成してもよい。

【0049】前記一般式(IV)、(V)、(VI)において、 R_{a1} 、 R_{a2} および R_{a3} はそれぞれ、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基、アルコキシ基、ヒドロキシアミノ基または水素原子を表すが、本発明にいうアルキル基とは、直鎖、分岐、環状のアルキル基であり、置換基を有していてもよい。 R_{a1} 、 R_{a2} および R_{a3} は更に詳しくはそれぞれ、アルキル基（好ましくは炭素数1~36のアルキル基で例えばメチル基、エチル基、1-プロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、*t*-オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、ベンジル基等）、アルケニル基（好ましくは炭素数2~36のアルケニル基で例えば、アリル基、2-ブテニル基、イソプロペニル基、オレイル基、ビニル基等）、アリール基（好ましくは炭素数6~40のアリール基で例えばフェニル基、ナフチル基等）、アシル基（好ましくは炭素数2~36のアシル基で例えばアセチル基、ベンゾイル基、ヒバロイル基、 α -(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブチル基、ミリストイル基、ステアロイル基、ナフトイル基、*m*-ペンタデシルベンゾイル基、イソニコチノイル基等）、アルキル又はアリールスルホニル基（好ましくは炭素数1~36のアルキル又はアリールスルホニル基で例えばメタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ペンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等）、アルキル又はアリールスルフィニル基（この好ましくは炭素数1~40のアルキル又はアリールスルフィニル基で例えばメタンスルフィニル基、ペンゼンスルフィニル基等）、カルバモイル基（ N -置換カルバモイル基を含み、好ましくは炭素数0~40のカルバモイル基で例えば N -エチルカルバモイル基、 N -フェニルカルバモイル基、 N -メチルカルバモイル基、 N -ブチル- N -フェニルカルバモイル基等）、スルファモイル基（ N -置換スルファモイル基を含み、好ましくは炭素数1~40のスルファモイル基で例えば N -メチルスルファモイル基、 N -ジエチルスルファモイル基、 N -フェニルスルファモイル基、 N -シクロヘキシル- N -フェニルスルファモイル基、 N -エチル- N -ドデシルスルファモイル基等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2~36のアルコキシカルボニル基で例えばメトキシカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、イソアミルオキシカルボニル基、ヘキサデシルオキシカルボニル基等）またはアリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7~40のアリールオキシカルボニル基で、例

10

20

30

40

50

えばフェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基等)、アミノ基(好ましくはジエチルアミノ基、フェニルアミノ基等)、アルコキシ基(好ましくはメトキシ基、エチキシ基等)、ヒドロキシアミノ基(好ましくはヒドロキシアミノ基、N-メチル-ヒドロキシアミノ基等)または水素原子を表す。L₁₃ および L₁₄ はそれぞれ、-CO-、-SO-または-SO₂-を表す。

【0050】前記一般式(VII)、(VIII)においてR_{a1}、R_{a2}、R_{a3}、R_{a4}で示されるアルキル基、アルケニル基またはアリール基としては、R_{a1}、R_{a2}、R_{a3}で説明したものと同義である。

【0051】本発明の一般式(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)で表される基は、メチン色素のアゾ *

* ール環の窒素原子上、核上、メチン鎖上のいずれに置換してもよい。

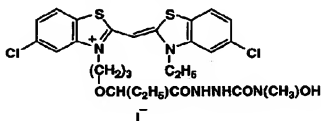
【0052】本発明の新規メチン色素は、最高占有軌道(HOMO)の高い部分構造を含有することが特徴であるが、その部分構造の色素への置換位置は、色素を形成するアゾール環の窒素原子上、メチン色素の核上、または、メチン色素のメチン鎖上のいずれでもよい。好ましくは、色素を形成するアゾール環の窒素原子上である。

【0053】以下に、本発明の一般式(1)、(11)または(111)で表されるメチン色素の具体例を示すが、本発明のメチン色素はこれに限定されるものではない。

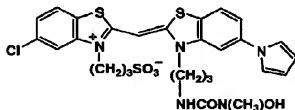
【0054】

【化8】

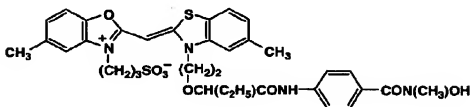
(1)



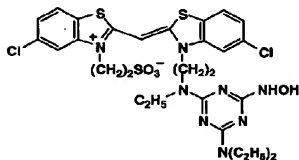
(2)



(3)



(4)

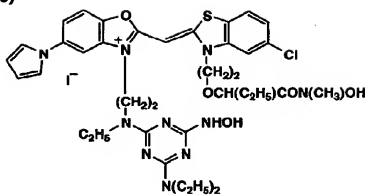


【0055】

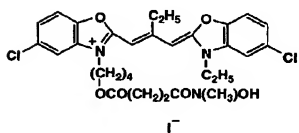
【化9】

21

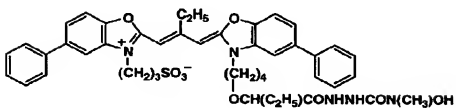
(5)



(6)

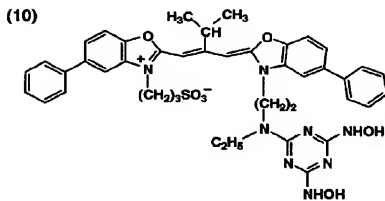
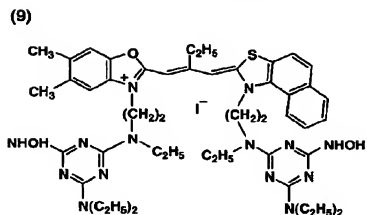
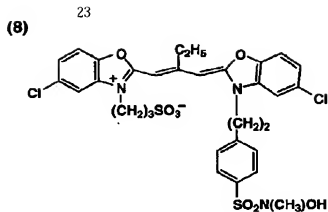


(7)



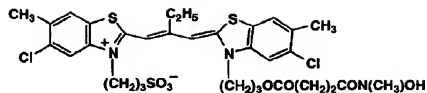
【0056】

【化 1 0】

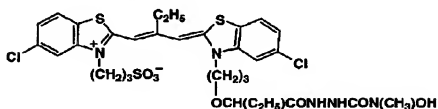


(11) 25

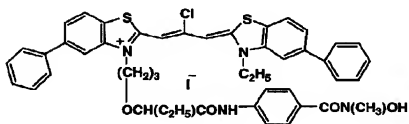
26



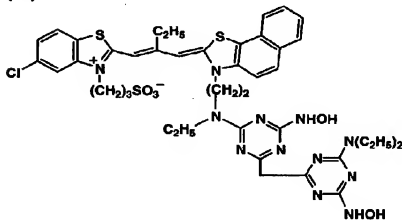
(12)



(13)



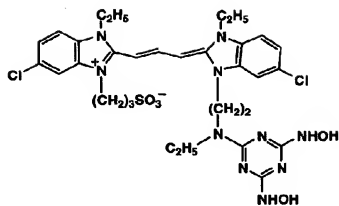
(14)



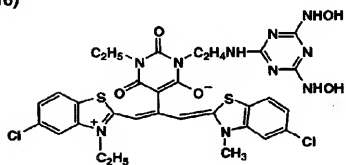
【0058】

【化12】

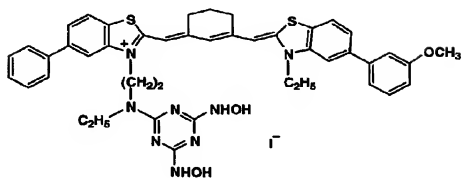
(15) 27



(16)

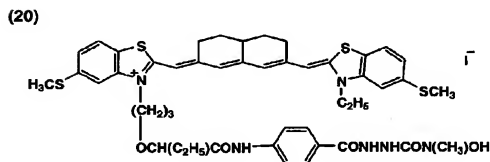
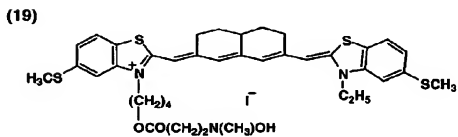
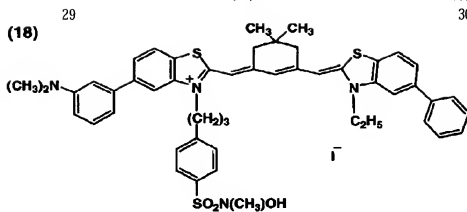


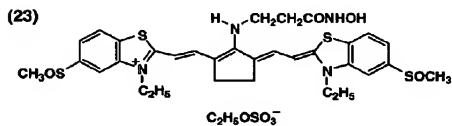
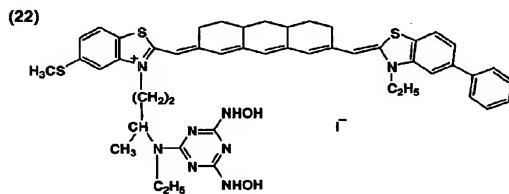
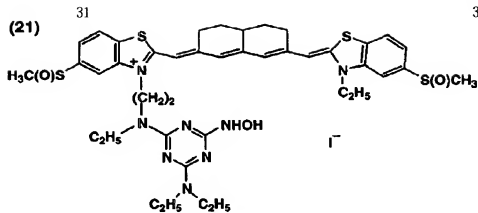
(17)



【0059】

【化13】



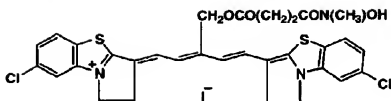


【0061】

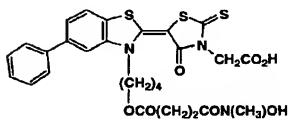
【化15】

(24)

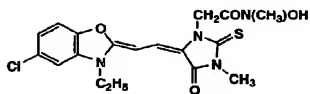
33



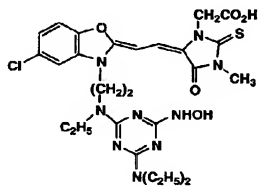
(25)



(26)



(27)

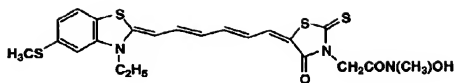


【0062】

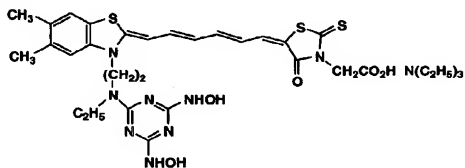
【化16】

35

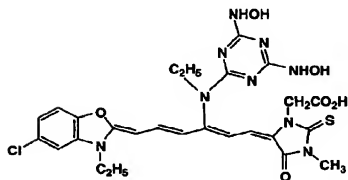
(28)



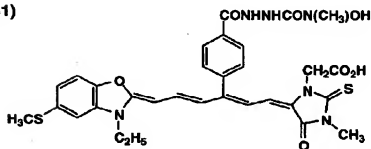
(29)



(30)

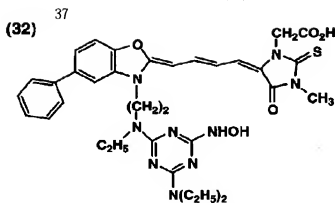


(31)



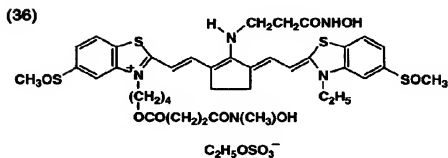
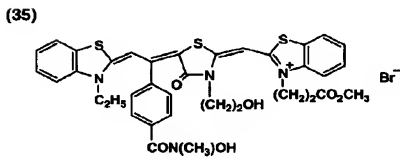
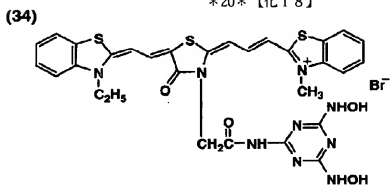
【0063】

【化17】



【0064】

20 【化18】



【0065】本発明のメチン色素は、例えば、エフ・エド・コンパウンズ（インター・サイエンス・パブリッシング・ハーマ著「シアニン・ダイズ・アンド・リレーテッド・コンパウンズ」1964年に記載された従来公知の方法

を参考にして容易に合成できる。

【0066】本発明のメチン色素は、従来公知の方法でハロゲン化銀乳剤に添加することができる。例えば、特開昭50-80826号、同50-80827号に記載のプロトン化溶解添加方法、米国特許第3,822,135号、特開昭50-11419号に記載の界面活性剤と共に分散添加する方法、米国特許第3,676,147号、同3,469,987号、同4,247,627号、特開昭51-59942号、同53-16624号、同53-102732号、同53-102733号、同53-137131号に記載の親水性基質に分散して添加する方法、東独特許第143,324号に記載の固溶体として添加する方法、リサーチ・ディスクローザ-21,802号、特開昭50-40659号、特開昭59-148053号に代表される色素を溶解する水溶性溶剤（例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、アセトン、フッ化アルコール等の低沸点溶媒、ジメチルフォルムアミド、メチルセルソルブ、フェニルセルソルブ等の高沸点溶媒）単独またはそれらの混合溶媒に溶解して添加する方法等を任意に選択使用して乳剤中に加えられる。

【0067】本発明のメチン色素の添加時期は、物理熟成から化学熟成終了塗布までの乳剤製造工程中のいずれの段階であってもよいが、物理熟成から化学熟成終了までの間に添加されることが好ましい。物理熟成中、または、化学熟成工程において化学増感剤の添加に先立って、あるいは、化学増感剤の添加直後での、本発明のメチン色素の添加は、より高い分光感度が得られる効果を有し好ましい。

【0068】本発明のメチン色素の添加量は、使用される条件や乳剤の種類に大きく依存して変化するが、ハロゲン化銀乳剤中の感光性粒子表面の単分子層被覆率が40%以上90%以下になるような添加量とすることが好ましく、更には、単分子層被覆率が50%~80%の範囲とすることが好ましい。

【0069】なお、単分子層被覆率は、50℃にて吸着等温線を作製したときの飽和吸着量を被覆率100%に相当する量として相対的に決める。

【0070】本発明に係るハロゲン化銀乳剤には、本発明のメチン色素と従来公知の増感色素を組み合わせて用いてもよい。両者を併用する使用比率は所望の感度を与える量で任意に選択できる。また、それ自身分光増感作用をもたない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させてもよい。従来公知の増感色素としては、シアニン色素、メロシアン色素、複合シアニン色素、複合メロシアン色素、ホロボラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素、ヘミオキソノール色素、オキソノール、メロスチリル、ストレプトシアニンを含むポリメチン染料等を挙げることができ

る。

【0071】本発明において、ハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感、セレン増感、テルル増感等のカルコゲン増感、還元増感及び貴金属増感を各々単独あるいは適宜組合わせて化学増感することができる。化学増感工程の条件、例えば、pH、pAg、温度、時間等については特に制限がなく、当業界で一般に行われている条件で行うことができる。

【0072】硫黄増感には、不安定硫黄化合物を用いることができ、具体的には、1,3-ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオ尿素などのチオ尿素誘導体、ローダニン誘導体、ジチカルバミン酸類、ポリスルフィド有機化合物、チオ硫酸塩、硫黄単体などを用いるのが好ましい。なお、硫黄単体としては、斜方晶系に属する α -硫黄が好ましい。

【0073】その他、米国特許第1,574,944号、同2,410,689号、同2,278,947号、同2,728,668号、同3,501,313号、同3,656,955号、西独出願公開(O.L.S.)1,422,869号、特開昭56-24937号、同55-45016号等に記載されている硫黄増感剤を用いることができる。

【0074】セレン増感には、不安定セレン化合物を用いることができ、セレン増感については、例えば、米国特許第1,574,944号、同1,602,592号、同1,623,499号、特開昭60-150046号、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-147250号等に記載されている。

【0075】有用なセレン増感剤としては、コロイドセレン金属、イソセレンシアネート類（例えば、アリルイソセレンシアネート等）、セレン尿素類（例えば、N,N-ジメチルセレン尿素、N,N,N'-トリエチルセレン尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルセレン尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルカルボニルセレン尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-4-ニトロフェニルカルボニルセレン尿素等）、セレンケトン類（例えば、セレンアセトン、セレンアセトフェン等）、セレンアミド（例えば、セレンアセトアミド、N,N-ジメチルセレンベンゾアミド等）、セレンカルボ酸類及びセレンエステル類（例えば、2-セレンプロピオン酸、メチル-3-セレンプロピレート等）、セレンフォスフェート類（例えば、トリ-*p*-トリセレンフォスフェート等）、セレンナイド類（ジメチルセレンナイド、トリフェニルフォスフィンセレンナイド、ペンタフルオロフェニル-ジフェニルフォスフィンセレンナイド等）が挙げられる。特に好ましいセレン増感剤は、セレン尿素、セレンアミド類、セレンナイド類である。

【0076】これらのセレン増感剤の使用技術の具体例

は、例えば、米国特許第1, 574, 944号、同1, 602, 592号、同1, 623, 499号、同3, 297, 466号、同3, 297, 447号、同3, 320, 069号、同3, 408, 196号、同3, 408, 197号、同3, 442, 653号、同3, 420, 670号、同3, 591, 385号、フランス特許第2, 693, 038号、同2, 093, 209号、特公昭52-34491号、同52-34492号、同53-295号、同57-22090号、特開昭59-180536号、同59-185330号、同59-181337号、同59-187338号、同59-192241号、同60-150046号、同60-151637号、同61-246738号、特開平3-4221号、同3-24537号、同3-111838号、同3-116132号、同3-148648号、同3-237450号、同4-16838号、同4-25832号、同4-32831号、同4-96059号、同4-109240号、同4-140738号、同4-140739号、同4-147250号、同4-184331号、同4-190225号、同4-191729号、同4-95035号、英国特許第255, 846号、同861, 984号、H. E. Spencer等著 *Journal of Photographic science* 誌、31巻、158~169 (1983) 等の研究論文に開示されている。

【0077】テルル増感には、不安定テルル化合物を用いることができる。テルル増感剤及び増感方法については、例えば、米国特許第1, 623, 499号明細書、同3, 320, 069号明細書、同3, 772, 031号明細書、同3, 531, 289号明細書、同3, 655, 394号明細書、英国特許第235, 211号明細書、同1, 121, 469号明細書、同1, 295, 462号明細書、同1, 396, 696号明細書、カナダ特許第800, 958号明細書、特開平4-20464号公報等に開示されている。テルル増感剤としては、具体的には、フォスフィンテルド類（例えば、ブチルジイソプロピルフォスフィンテルド、トリブチルフォスフィンテルド等）、テルロ尿素類（例えば、N, N-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N-ジフェニルエチレンテルロ尿素等）、テルロアミド類等が挙げられる。

【0078】貴金属増感には、Research Disclosure誌307巻307105号などに記載されている金、白金、パラジウム、イリジウム、オスmiumなどの貴金属塩を用いることができる。有用な金増感剤としては、例えば、塩化金酸、チオ硫酸金、チオシアン酸金、米国特許第2, 597, 856号明細書、同5, 049, 485号明細書、特公昭44-15748号公報、特開平1-147537号公報、同4-70650号公報等に開示されている有機金化合物などが挙げ

られる。貴金属増感には、他のカルコゲン増感と組み合わせるのが好ましい。

【0079】前記の種々の増感方法において、増感剤の添加方法は、使用する化合物の性質に応じて選択でき、水またはメタノール等の有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して添加する方法でも、ゼラチン溶液と予め混合して添加する方法でも、特開平4-140739号公報に開示されている方法、即ち、有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でもよい。

【0080】本発明において、ハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀溶剤共存下で化学増感を施すことができる。用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第3, 271, 157号明細書、同3, 574, 628号明細書、特開昭54-1019号公報、同54-158917号公報等に記載された有機チオエーテル類、特開昭53-82408号公報、同55-77737号公報、同55-2982号公報等に記載されたチオ尿素誘導体、特開昭53-144319号公報に記載された酸素または硫黄原子と窒素原子とに挟まれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号公報に記載されたイミダゾール類、亜硫酸塩、チオシアネート等が挙げられる。

【0081】還元増感には、Research Disclosure誌307巻307105号や特開平7-78685号公報などに記載されている還元性化合物を用いることができる。これら還元性化合物としては、具体的には、アミノイミノメタンスルフィン酸（別名、二酸化チオ尿素）、ボラン化合物（例えば、ジメチルアミンボラン等）、ヒドラジン化合物（例えば、ヒドラジン、p-トリリヒドラジン等）、ポリアミン化合物（例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン等）、塩化第1スズ、シラン化合物、レダクション（例えば、アスコルビン酸等）、亜硫酸ナトリウム、アルデヒド化合物、水素ガスなどが挙げられる。また、特開平10-26810号、同10-97020号、同10-123656号等に開示されている高pHや銀イオン過剰の雰囲気下で還元増感を施してもよい。

【0082】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、感光材料の製造工程、保存中あるいは処理中のカブリを防止し、写真性能を安定化することを目的として、種々のカブリ防止剤、安定剤を含有させることができる。これらカブリ防止剤、安定剤としては、具体的には、例えば、テトラザインデン類、アゾール類、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダノール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類、メルカプトピリミジン類、メルカプ

トリアジン類、チオケト化合物、さらにはベンゼンチオスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸アミド、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体を挙げることができる。

【0083】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、各種の写真用添加剤を用いることができる。これら写真用添加剤としては、例えば、リサーチ・ディスクロージ*

*ヤー (RD) No. 17643 (1978年12月)、同No. 18716 (1979年11月) 及び同No. 308119 (1989年12月) に記載された化合物が挙げられる。これら三つのRDに示されている写真用添加剤と記載箇所を以下に掲載した。

【0084】

【表1】

添加剤	RD-17643		RD-18716		RD-308119	
	頁	分類	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	23	III	648	右上	996	III
増感色素	23	IV	468~649		996~998	IVA
減感色素	23	IV			998	IVB
染料	25~26	VIII	649~650		1003	VIII
現像促進剤	29	XXI	648	右上		
カブリ防止剤、安定剤	24	IV	649	右上	1006~1007	VI
増白剤	24	V			998	V
硬膜剤	26	XI	651	左	1004~1005	X
界面活性剤	26~27	XI	650	右	1005~1006	XI
帯電防止剤	27	XII	650	右	1006~1007	XIII
可塑剤	27	XII	650	右	1006	XII
スベリ剤	27	XII				
マツト剤	28	XVI	650	右	1008~1009	XVI
バインダ	26	XXII			1003~1004	XXII
支持体	28	XVII			1009	XVII

【0085】なお、本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、乳剤層またはその他の層に現像主薬、例えば、アミノフェノール、アスコルビン酸、ピロカテコール、ハイドロキノン、フェニレンジアミンまたは3-ピラゾリドンなどを含んでもよい。

【0086】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる支持体としては、例えば、前述のRD No. 17643の28頁及びRD No. 308119の1009頁に記載されているものが挙げられる。

【0087】乳剤層またはその他の層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。これらの乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、また、可塑剤、水不溶性または難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。

【0088】本発明のハロゲン化銀写真感光材料がカラー写真感光材料である場合には、乳剤層には、カプラーが用いられる。

【0089】更に、色補正の効果を有しているカラーカプラー、競合カプラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって、現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

【0090】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中

及び/または乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するか、もしくはは漂白される染料が含有させられてもよい。

【0091】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、マツト剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色カブリ防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

【0092】支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。これら支持体の表面には、塗布層の接着をよくするために下塗層を設けたり、コロナ放電、紫外線照射などを施してもよい。

【0093】本発明のハロゲン化銀写真感光材料を用いて色素画像を得るには、露光後、通常知られているカラー写真処理が行われる。

【0094】次に、本発明の熱現像銀塩写真感光材料について説明する。

【0095】本発明において、熱現像銀塩写真感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀は、シングルジェット法、ダブルジェット法などの写真技術の分野で公知の任意の方法により、例えば、リップマン乳剤、アンモニア法乳剤、チオシアネートまたはチオエーテル熱成乳剤などの乳剤として予め調製し、次いで、他の成分と混合して本発明に用いる。

【0096】この場合、有機銀塩と感光性ハロゲン化銀の接触を十分に行わせるため、例えば、感光性ハロゲン

化銀乳剤を作る時の保護ポリマーとして米国特許第3, 706, 564号明細書、同3, 706, 565号明細書、同3, 713, 833号明細書、同3, 748, 143号明細書、英国特許第1, 362, 970号明細書に記載されたポリビニルアセタール類などのゼラチン以外のポリマーを用いる手段、英国特許第1, 354, 186号明細書に記載されているように、感光性ハロゲン化銀乳剤に用いるゼラチンを酵素分解する手段または米国特許第4, 076, 539号明細書に記載されているように、感光性ハロゲン化銀粒子を界面活性剤の存在下で調製することによって保護ポリマーの使用を省略する手段などの各手段を適用することができる。

【0097】本発明の現像像銀塩写真感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀はまた英国特許第1, 447, 454号明細書に記載されているように、ハロゲン化剤と有機銀塩形成性の成分とを共存させた混合液に銀イオン溶液を注入することによって有機銀塩の生成とほぼ同時に生成させることができる。

【0098】更に他の方法としては、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液または有機銀塩を含むシート材料に感光性ハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換させる方法もある。このようにして形成された感光性ハロゲン化銀は、有機銀塩と有効に接触して好ましい作用を呈する。上記の感光性ハロゲン化銀形成成分とは、有機銀塩と反応して感光性ハロゲン化銀を生成しうる化合物である。どのような化合物が感光性ハロゲン化銀形成成分に該当し有効であるかは、有機銀塩と試験されるべき化合物とを混入し必要ならば加熱した後に、X線回折法によりハロゲン化銀に特有の回折ピークがあることを調べることにより判定することができる。

【0099】かかる試験によって有効であることが確かめられた感光性ハロゲン化銀形成成分としては、無機ハロゲン化合物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については、米国特許第4, 009, 039号明細書、同3, 457, 075号明細書、同4, 003, 749号明細書、英国特許第1, 498, 956号明細書、同1, 498, 956号明細書及び特開昭53-27027号公報、同53-25420号公報に詳説されているが以下にその一例を示す。

【0100】(1) 無機ハロゲン化合物：例えば、MX_nで表されるハロゲン化物(Mは、H、NH₄及び金属原子を表し、Xは、Cl、Br及びIを表し、nは、MがH及びNH₄である時は1を、Mが金属原子の時はその原子価を表す。金属原子としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、水銀、錫、アンチモン、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、セリウムなど)が挙げら

れる。また、臭素水などハロゲン分子も有効である。

【0101】(2) オニウムハライド類：例えば、トリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドのような第4級アンモニウムハライド；テトラエチルフォスフォニウムブロマイドのような第4級オキソフォニウムハライド；トリメチルスルホニウムアイオソイオドのような第3級スルホニウムハライドなどが挙げられる。

【0102】(3) ハロゲン化炭化水素類：例えば、ヨードホルム、プロモホルム、四臭化炭素、2-プロパン-2-メチルプロパンなどが挙げられる。

【0103】(4) N-ハロゲン化合物：例えば、N-クロロこはく酸イミド、N-ブロムこはく酸イミド、N-ブロムフタルイミド、N-ブロムアセトアミド、N-ヨードこはく酸イミド、N-ブロムフタラゾン、N-ブロムオキサゾリノン、N-クロロフタラゾン、N-プロモアセトアニリド、N、N-ジプロモベンゼンスルホンアミド、N-ブロモ-N-メチルベンゼンスルホンアミド、1, 3-ジプロモ-4, 4-ジメチルヒダントイン、N-ブロモラウノールなどが挙げられる。

【0104】(5) その他の含有ハロゲン化合物：例えば、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロム酢酸、2-ブロムエタノール、二塩化ベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0105】これらの感光性ハロゲン化銀形成成分は、有機銀塩に対して化学量論的には少量が用いられる。通常、その範囲は有機銀塩1モルに対し0.01モル乃至0.7モルであり、好ましくは0.03モル乃至0.5モルに設定される。感光性ハロゲン化銀形成成分は2以上を併用してもよい。

【0106】感光性ハロゲン化銀形成成分を用いて有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換させる工程における反応温度、反応時間、反応圧力等の諸条件は広い範囲の中から、作製の目的に合わせて適宜選択し設定することができるが、通常、反応温度は-20℃乃至70℃、反応時間は0.1秒乃至72時間、反応圧力は大気圧に設定されるのが好ましい。また、この反応は後述する結合剤として使用されるポリマーの存在下に行われることが好ましい。この際のポリマーの使用量は、有機銀塩1重量部当たり0.1乃至100重量部であり、好ましくは0.1乃至10重量部である。

【0107】上記した各種の方法によって調製される感光性ハロゲン化銀は、例えば、含硫黄化合物、金化合物、白金化合物、パラジウム化合物、銀化合物、スズ化合物、クロム化合物またはこれらを組み合わせて用い、化学増感することができる。この化学増感の手順については、例えば、米国特許第4, 036, 650号明細書、英国特許第1, 518, 850号明細書、特開昭51-22430号公報、同51-78319号公報、同

51-81124号公報に記載されている。また、感光性ハロゲン化銀形成成分により有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する態様においては、米国特許第3,980,482号明細書に記載されているような低分子量のアミド化合物を共存させておくことによって増感を達成することができる。

【0108】本発明の熱現像銀塩写真感光材料に使用される有機銀塩としては、

(1) イミノ基を有する有機化合物の銀塩：例えば、サッカリン類の銀塩、ベンゾトリアゾール類の銀塩、フタラジノン類の銀塩、ベンゾオキサジノン類の銀塩、イミダゾール類の銀塩、テトラアザインデン類の銀塩、ペンタアザインデン類の銀塩など

(2) メルカプト基またはチオン基を有する有機化合物：例えば、2-メルカプトベンゾオキサゾール類の銀塩、メルカプトオキサジアゾール類の銀塩、2-メルカプトベンゾチアアザール類の銀塩、2-メルカプトベンゾイミダゾール類の銀塩、2-メルカプトベンゾイミダゾール類の銀塩、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾール類の銀塩など

(3) カルボキシル基を有する有機化合物の銀塩：例えば、脂肪族カルボン酸類の銀塩、芳香族カルボン酸類の銀塩（例えば、安息香酸銀、フタル酸銀、フェニル酢酸銀、4'-n-オクタデルシオキシフェニル-4-カルボン酸の銀塩など）などが挙げられる。

【0109】これらの有機銀塩の更に詳しい具体例及び上記以外の有機銀塩の例については、例えば、米国特許第3,457,075号明細書、同3,549,379号明細書、同3,785,830号明細書、同3,933,507号明細書、同4,009,039号明細書及び英国特許第1,230,642号明細書または特開昭50-93139号公報、同50-99719号公報、同52-141222号公報及び同53-36224号公報に記載されており、本発明においても、これらの公知の有機銀塩の中から適宜選択して使用することができる。例えば、光触媒としてハロゲン化銀または銀色素感光性コンプレックスを使用する場合には、上記の公知の有機銀塩の中から光に比較的安定なものを選択して用いる。その好ましい例としては、炭素数10乃至40、特に18乃至33の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が挙げられ、具体的には、ラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、アラキジン酸銀、ペヘン酸銀、リグリスリン酸銀、ペンタコサン酸銀、セロチン酸銀、ヘパコサン酸銀、モンタン酸銀、メリシン酸銀、ラクセル酸銀などを例示することができる。

【0110】かかる有機銀塩は、例えば、米国特許第3,457,075号明細書、同3,458,544号明細書、同3,700,458号明細書、同3,839,049号明細書、同3,960,908号明細書、英国特許第1,173,426号明細書または特開昭4

9-52626号公報、同51-122011号公報、同52-141222号公報に記載された公知の種々の方法によって合成することができる。特に、有機銀塩形成時に、米国特許第3,700,458号明細書または特開昭53-32015号公報に記載されたポリマー類や、米国特許第3,887,597号明細書または特開昭49-13224号公報に記載された金属化合物を存在させておくこと、有機銀塩の粒子形態、粒子サイズ及び/または写真性を改良できるので好ましい。これらの共存成分の使用量の好ましい範囲は、生成される有機銀塩1モルに対して、ポリマー類の場合、0.1g乃至1000g、特に、1g乃至500gであり、金属化合物の場合、 10^{-3} モル乃至 10^{-1} モルである。

【0111】有機銀塩は、長径が好ましくは0.01ミクロン乃至10ミクロン、特に、0.1ミクロン乃至5ミクロンの粒子サイズを有するものが好ましく使用される。

【0112】本発明において有機銀塩は、支持体 1m^2 当たり、銀量に換算して好ましくは0.1g乃至4g、より好ましくは0.2g乃至2.5gの範囲で用いられる。この範囲は、適度な画像濃度を与えるに必要十分な量の範囲であって、この範囲より少なく用いると画素濃度が不足になるし、またこの範囲より多く用いても画像濃度は増加せず、かえってコスト高になる。

【0113】本発明の熱現像銀塩写真感光材料には還元剤が用いられる。これら還元剤としては、熱現像銀塩写真感光材料に一般に用いられている還元剤が挙げられ、例えば、モノフェノール類、2個以上のフェニル基を有するポリフェノール類、モノナフトール類、ビスナフトール類、2個以上の水酸基を有するポリヒドロキシベンゼン類、2個以上の水酸基を有するポリヒドロキシフタレン類、アスכולビン酸類、3-ピラゾリドン類、ピラゾリン-5-オン類、ピラゾリン類、フェニレンジアミン類、ヒドロキシアルキル類、ハイドロキノンモノエーテル類、ヒドロオキサミン酸類、ヒドラジド類、アミドオキシム類、N-ヒドロキシ尿素類などがある。更に詳しくは、例えば、米国特許第3,615,533号明細書、同3,679,426号明細書、同3,672,904号明細書、同3,751,252号明細書、同3,782,949号明細書、同3,801,321号明細書、同3,794,488号明細書、同3,893,863号明細書、同3,887,376号明細書、同3,770,448号明細書、同3,819,382号明細書、同3,773,512号明細書、同3,839,048号明細書、同3,887,378号明細書、同4,009,039号明細書、同4,021,240号明細書、英国特許第1,486,148号明細書もしくはベルギー特許第786,086号明細書及び特開昭50-36143号公報、同50-36110号公報、同50-116023号公報、同50-99719号公

報、同50-140113号公報、同51-51933号公報、同51-23721号公報、同52-84727号公報もしくは特公昭51-35851号公報に具体的に示された還元剤があり、本発明はこのような公知の還元剤の中から適性選択し使用することができる。選択方法としては、実際に熱現像写真感光材料を作ってみてその写真性を評価することにより使用した還元剤の優劣を調べる方法が最も簡便であると考えられる。

【0114】有機銀塩として脂肪族カルボン酸銀を使用する場合の好ましい還元剤としては、2個以上のフェノール基がアルキレン基またはイオウによって連結されたポリフェノール類、特に、フェノール基のヒドロキシ置換位置に隣接する置換位置に少なくともひとつのアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、シクロヘキシル基など）またはアシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基など）が置換したフェノール基の2個以上がアルキレン基またはイオウによって連結されたポリフェノール類（例えば、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5-5-トリメチルヘキサ-1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)メタン、2,6-メチレンビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-4-メチルフェノール、6,6'-ペベンジリデン-ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェノール)、6,6'-ペベンジリデン-ビス(2-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、6,6'-ペベンジリデン-ビス(2,4-ジメチルフェノール)、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン、1,1,1,5,5-ペンタキス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2,4-エチルペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロパンなどの米国特許第3,589,903号明細書、同4,021,249号明細書もしくは英国特許第1,486,148号明細書及び特開昭51-51933号公報、同50-36110号公報、同50-116023号公報、同52-84727号公報もしくは特公昭51-35727号公報に記載されたポリフェノール化合物）；米国特許第3,672,904号明細書に記載されたビス-β-ナフトール類（例えば、2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジプロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジニトロ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、ビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタン、4,4'-ジメトキシ-1,1'-ジヒドロキシ-2,2'-ビナフチルなど）；米国特許第3,801,321号明細書に記載されているようなスルホンアミドフェノールまたはスルホ

ンアミドナフトール類（例えば、4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、4-ベンゼンスルホンアミドナフトールなど）を挙げることができる。

【0115】本発明の熱現像銀塩写真感光材料に使用される還元剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって種々変動するが、一般的には、有機銀塩1モル当たり好ましくは0.05モル〜10モル、より好ましくは0.1〜3モルが適当である。また、この量の範囲内において、上述した還元剤は、2種以上を併用してもよい。還元剤は熱現像銀塩写真感光材料中に内蔵される。

【0116】本発明の熱現像銀塩写真感光材料において、上述した各成分と共に色調性、色調付与剤もしくは賦活剤トナーと称せられる添加剤（以下、色調剤という）が使用されることが望ましい。色調剤は有機銀塩と還元剤の酸化還元銀（像）生成反応の過程に関与して、生ずる画像を濃色特に黒色にする機能を有する。

【0117】色調剤としては、既にきわめて多種の化合物が公知であるが、このほとんどのものはイミノ基、メルカプト基またはチオン基を有する化合物である。この中から使用する有機銀塩及び還元剤の種類にあわせて適当な色調剤を選択するのであるが、本発明の熱現像銀塩写真感光材料において好ましい色調効果を与えるものとしては、フタラジノン類（例えば、フタラジノン、2-アセチルフタラジノン、2-カルバモイルフタラジノンなど）、2-ビラゾリン-5-オン類（例えば、3-メチル-2-ビラゾリン-5-オンなど）、キナゾリン類（例えば、キナゾリン、4-メチルキナゾリンなど）、ピリミジン類（例えば、6-メチル-2,4-ジヒドロキシピリミジン類など）、1,2,5-トリアジン類（例えば、3-メチル-4,6-ジヒドロキシ-1,2,5-トリアジンなど）、フタラジンジオン類（例えば、フタラジンジオンなど）、環状イミド類（例えば、サクシンイミド類、フタルイミド類またはウラゾール類、ペンゾオキサジンジオン類、ペンゾチアジンジオン類、ナフタルイミド類）などのイミノ基を有する複素環式化合物が挙げられる。これらの色調剤は、2種以上を併用してもよく、例えば、特開昭53-1020号公報及び同53-5115号公報に記載されているようにフタラジノンと組合わせてペンゾオキサジンジオン類、ペンゾチアジンジオン類もしくはフタルイミド類を併用することにより高温高湿下での貯蔵に由来する色調効果の劣化を防止することができる。

【0118】また、米国特許第3,847,612号明細書及び同3,994,732号明細書に記載されているようにフタル酸、ナフトエ酸もしくはフタルアミド酸とイミダゾール類もしくはフタラジノン類を併用して色調剤として用いることもできる。

【0119】色調剤を用いる場合、その使用量は、有機銀塩 1 モル当たり、好ましくは 0.0001 モル乃至 2 モル、特に、0.0005 モル乃至 1 モルの範囲が好適である。

【0120】本発明の熱現像銀塩写真感光材料に用いられる各成分は、バインダーとしての少なくとも一種のコロイド中に分散せられる。好適なバインダーには疎水性の高分子材料を挙げることができるが、場合によっては親水性の高分子材料を併用することもできる。また親水性の高分子材料を単独で使用することもできる。

【0121】バインダーとして用いる高分子材料は、塗布または流延したときに透明もしくは半透明でかつ無色、白色もしくは淡色の層を与えるものが好ましい。

【0122】バインダーとしては、例えば、ゼラチンの如き蛋白質、セルロース誘導体、デキストランの如きポリサッカライドまたはアラビアゴムなどの天然高分子材料や、合成高分子材料などが用いられるが、それらの中でも、ポリビニルピクリル、ポリ酢酸ビニル、エチルセルロース、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、セルロースアセテートブチレート、ゼラチンまたはポリビニルアルコールが特に好ましく用いられる。これらの高分子材料は 2 種以上を併用してもよい。

【0123】バインダーの使用量は、その中に分散せしめた成分を担持せしめるに十分な量、即ち、バインダーとして有効な量の範囲で用いられる。

【0124】その範囲は当業者によって適宜決定できるものであるが、一例として少なくとも有機銀塩を分散担持せしめる場合は、有機銀塩に対し重量比で 10 対 1 乃至 1 対 10、特に 4 対 1 乃至 1 対 4 の範囲で用いられる。

【0125】本発明の熱現像銀塩写真感光材料の各成分を含む組成物は、使用したバインダーが自己支持性を有する膜を与えるものである場合には、公知の流延法に従って各成分を担持する膜として成形されてよいが、通常、広範な材料から選択された各種の支持体上に、1 層または 2 層以上に分割されて塗布され、熱現像感光材料*

(E-5 液)

脱イオン化アルカリ処理ゼラチン (平均分子量 15,000)

臭化カリウム 244.0 g
 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{H}$ 156.6 g
 $m+n=9.77$ の 10% メタノール溶液 0.48 ml
 水で 34.0 リットル

(F-5 液)

硝酸銀 1200 g
 水で 3716 ml

(G-5 液)

脱イオン化アルカリ処理ゼラチン (平均分子量 15,000)

31.6 g

* として完成する。支持体の素材としては、各種高分子材料、ガラス、ウール布、コットン布、紙、金属 (例えば、アルミニウム) などが挙げられるが、情報記録材料として用いる場合、その取扱上から可撓性のあるシートまたはロールに加工できるものが好適である。

【0126】従って、本発明の熱現像銀塩写真感光材料に用いる支持体としては、プラスチックフィルム (例えば、セルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルムまたはポリカーボネートフィルム) または紙 (一般の紙の他に、例えば、写真用原紙、コート紙もしくはアート紙のような印刷用原紙、バライト紙、レジン (コーティッド) 紙、ベルギー特許第 784,615 号明細書に記載されているようなポリサッカライドなどでサイジングされた紙、二酸化チタンなどの顔料を含有するビッグメント紙、ポリビニルアルコールをサイジングした紙) が好ましい。

【0127】

【実施例】以下に本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0128】実施例 1

【種乳剤の調製】特開昭 62-160128 号公報に記載の攪拌装置を用い、30℃で激しく攪拌した E-5 液に K-5 液を添加し、その後、F-5 液と G-5 液とをダブルジェット法により 2 分間で添加し、ハロゲン化銀核の生成を行った。

【0129】その後、J-5 液を添加し、41 分かけて温度を 68℃に上げ、更に、H-5 液を添加し、7 分間熟成を行った。その後、さらに I-5 液を添加し、1 分後に L-5 液を用いて pH を 4.7 に調整し、直ちに常法にて脱塩を行った。この種乳剤を電子顕微鏡にて観察したところ、互いに平行な 2 枚の双晶面をもつ平均粒径 (投影面積円換算粒径) 0.31 μm、粒径分布 16% の単分散球型乳剤であった。

【0130】

53	54
臭化カリウム	906.0g
水で	4.0リットル
(H-5液)	
アンモニア水(28%)	299ml
(I-5液)	
水	8.0リットル
(J-5液)	
オセインゼラチン	400.0g
水で	4832ml
(K-5液)	
臭化カリウム	69.2g
水で	386ml
(L-5液)	
56重量%酢酸水溶液	1000ml

【乳剤Em-1の調製】反応容器内にH-6液を添加し、激しく攪拌しながら、I-6液、J-6液、K-6液を表2に示した組み合わせに従って同時混合法によって添加し、種結晶を成長させ、コア/シェル型ハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0131】上記種結晶の成長において、第1添加は、反応容器内の溶液温度を75℃、pAgを8.8にコントロールして行った。次いで、15分間で反応容器内の溶液温度を60℃に下げ、N-6液を4分間で添加し、K-6液を総使用銀量に対し2%相当量添加した後、第2添加を行った。第2添加は、反応容器内の溶液温度を60℃、pAgを9.8、pHを5.8にコントロールして行った。なお、pAg及びpHのコントロールはL-6液、M-6液を添加しておこなった。

【0132】I-6液、J-6液、K-6液の添加速度*

(H-6液)	
オセインゼラチン	223.6g
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
$m+n=9.77$ の10%メタノール溶液	3.6ml
種乳剤	0.774モル相当量
水で	5904ml
(I-6液)	
3.5N硝酸銀水溶液	6490ml
(J-6液)	
3.5N臭化カリウム水溶液	7500ml
(K-6液)	
3.0重量%のゼラチンと沃化銀微粒子(平均粒径0.05μm)から成る微粒子乳剤	
SMC-1	必要量
(L-6液)	
1.75N臭化カリウム水溶液	必要量
(M-6液)	
56重量%酢酸水溶液	必要量
(N-6液)	
3.5N臭化カリウム水溶液	500ml

以下に、K-6液で用いた微粒子乳剤SMC-1の調製 50 法を示す。

*は、臨界成長速度を考慮し、添加時間に対して関数様に変化させ、成長している種粒子以外の小粒子の発生や、成長粒子間のオストワルド熟成による粒径分布の劣化が起こらないようにしてある。

【0133】粒子形成後に、特開平5-72658号公報に記載の方法に従って脱塩処理を行い、その後、ゼラチンを加えて分散し、40℃においてpAg8.06、pH5.8の乳剤Em-1を得た。

【0134】この乳剤Em-1中のハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡にて観察したところ、平均粒径1.30μm、粒径分布17%、平均アスペクト比8.0の六角平板状単分散ハロゲン化銀粒子であった。また、この六角平板状ハロゲン化銀粒子は、フリンジ部に転位線を有していた。

【0135】

【0136】0.06モルの沃化カリウムを含む6.0重量%のゼラチン水溶液5リットルを激しく攪拌し、そこに、7.06モルの硝酸銀水溶液と7.06モルの沃化カリウム水溶液各々2リットルを10分を要して添加した。この間、pHは硝酸を用いて2.0に、温度は40℃に制御した。粒子調製後に、炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを5.0に調整した。得られた微粒子乳剤SMC-1中の沃化銀微粒子の平均粒径は0.05 μ mであった。

【0137】

【表2】

添加溶液		添加時間 (min)	添加銀量 (%)	沃化銀含有量 (wt%)
第1 添加		0.00	0.0	8.5
	I-6	23.13	5.0	8.5
	J-6	41.45	10.0	8.5
	K-6	70.27	20.0	8.5
		110.56	40.0	8.5
第2 添加		142.89	66.0	8.5
	I-6	161.89	68.0	7.0
	J-6	182.73	80.0	7.0
	K-6	191.34	90.0	7.0
		199.64	100.0	7.0

【0138】〔乳剤A～乳剤Jの調製〕乳剤Em-1を*

第1層：ハロゲン化銀乳剤層

乳剤

マゼンタカプラー (M-1)

トリクレジルホスフェート (OIL-1)

ゼラチン

第2層：表面保護層

PM-1

PM-2

ゼラチン

【0143】

* 58℃に昇温したあと、後記表3に示すように感光色素、併用の化合物をそれぞれ 4.8×10^{-4} モル/モルA g添加し、20分後に、チオ硫酸ナトリウム五水塩 5×10^{-6} モル/モルA g、塩化金酸 3.2×10^{-6} モル/モルA g、チオシアン酸カリウム 3.5×10^{-4} モル/モルA g、トリフェニルホスフィンセニド 2.5×10^{-6} モル/モルA g添加して1/100秒感度が最適となるように熟成した。

【0139】熟成終了時に後記の安定剤ST-1及びカブリ防止剤AF-1を添加して降温し、冷却固化させて乳剤A～乳剤Jを調製した。

【0140】〔試料101～110の作製〕得られた乳剤A～乳剤Jに、酢酸エチル、トリクレジルホスフェート (OIL-1) に溶解したマゼンタカプラーM-1を、分散助剤 (SU-1)、ゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物、延展剤 (SU-2)、硬膜剤 (H-1、H-2) を加え、下記第1層：ハロゲン化銀乳剤層用の塗布液を調製し、得られた塗布液を下引きされた三酢酸セルロース支持体上に常法により塗布、乾燥して試料101～110を作製した。なお、試料101～110には、下記第2層として表面保護層を設けた。

【0141】以下に、第1層及び第2層の組成を示す。

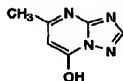
【0142】

塗布銀量 1.5 g/m^2
 0.33 g/m^2
 0.50 g/m^2
 3.5 g/m^2

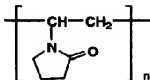
0.15 g/m^2
 0.04 g/m^2
 0.65 g/m^2

【化19】

ST-1 57

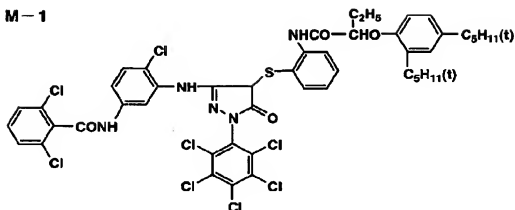


AF-1

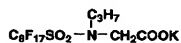


Mw = 10,000

M-1



SU-1



SU-2

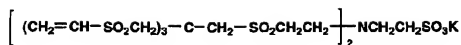


【0144】

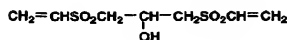
【化20】

59

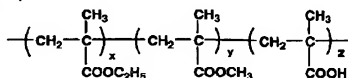
H-1



H-2

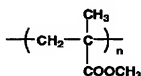


PM-1



$$x : y : z = 3 : 3 : 4$$

PM-2



n : 重合度

【0145】得られた試料をウェッジ露光し、下記処理工程に従って発色現象処理を行い、感度、カブリ、保存性（Δカブリ）を下記により評価した。得られた結果を*

*表3に示す。

【0146】

発色現象処理

処理工程	処理時間	処理温度	補充量*
発色現象	3分15秒	38±0.3℃	780ml
漂白	45秒	38±2.0℃	150ml
定着	1分30秒	38±2.0℃	830ml
安定	60秒	38±5.0℃	830ml
乾燥	1分	55±5.0℃	—

*補充量は感光材料1m²当たりの値である。

【0147】発色現象液、漂白液、定着液、安定液及び

※【0148】

その補充液は、以下のものを使用した。

※

発色現象液及び発色現象補充液	現象液	補充液
水	800ml	800ml
炭酸カリウム	3.0g	3.5g
炭酸水素ナトリウム	2.5g	3.0g
亜硫酸カリウム	3.0g	5.0g
臭化ナトリウム	1.3g	0.4g
沃化カリウム	1.2mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g	3.1g
塩化ナトリウム	0.6g	—
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシルエチル)アニリン硫酸塩	4.5g	6.3g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g	3.0g
水酸化カリウム	1.2g	2.0g

水を加えて 1 リットルとし、水酸化カリウムまたは 20% 硫酸を用いて発色現像液においては pH 10.06 に、補充液においては pH 10.18 に調整する。

【0149】

漂白液及び漂白補充液	漂白液	補充液
水	700ml	700ml
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸鉄 (III) アンモニウム	125g	175g
エチレンジアミン四酢酸	2g	2g
硝酸ナトリウム	40g	50g
臭化アンモニウム	150g	200g
氷酢酸	40g	56g

水を加えて 1 リットルとし、アンモニア水または氷酢酸を用いて漂白液においては pH 4.4 に、補充液においては pH 4.0 に調整する。

【0150】

定着液及び定着補充液	定着液	補充液
水	800ml	800ml
チオシアン酸アンモニウム	120g	150g
チオ硫酸アンモニウム	150g	180g
亜硫酸ナトリウム	15g	20g
エチレンジアミン四酢酸	2g	2g

アンモニア水または氷酢酸を用いて定着液においては pH 6.2 に、補充液においては pH 6.5 に調整後、水を加えて 1 リットルとする。

【0151】

安定液及び安定補充液	
水	900ml
p-オクチルフェノールのエチレンオキシド 10 モル付加物	2.0g
ジメチロール尿素	0.5g
ヘキサメチレンテトラミン	0.2g
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.1g
シロキサン (UCC 製 L-77)	0.1g
アンモニア水	0.5ml

水を加えて 1 リットルとした後、アンモニア水または 50% 硫酸を用いて pH 8.5 に調整する。

【0152】《感度の評価》緑色濃度がカブリ + 0.15 の光学濃度を与える露光量 (E) を求め $-\log E$ を算出して感度とした。表 3 には、試料 No. 101 の感度を 100 とした相対値で示した。

【0153】《カブリの評価》緑色濃度を測定して得られた特性曲線の最小濃度値でカブリを評価した。

【0154】《保存性 (Δカブリ) の評価》温度 23℃・相対湿度 65% の条件下で 24 時間調湿した後、樹脂缶に密封し、55℃ の温度下で 3 日間経時させた試料

と、冷蔵保存しておいた試料について、上記カブリの評価に従ってカブリを求め、その差 (55℃ 3 日間経時の試料のカブリー冷蔵保存の試料のカブリ) で保存性を評価した。

【0155】各試料に使用したメチン色素、添加剤、及び評価結果を表 3 に示す。

【0156】

【表 3】

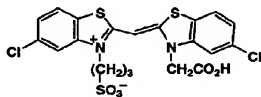
試料 No.	乳剤	感光色素 (メチン色素)	併用の化合物	かぶり	感度	保存性 (Δ かぶり)	備 考
101	A	BS-1(比較)	なし	0.05	100	0.07	比 較
102	B	BS-1(比較)	PH-6(併用(2))	0.04	100	0.15	比 較
103	C	(4)	なし	0.06	107	0.10	本発明
104	D	GS-1(比較)	なし	0.05	100	0.07	比 較
105	E	GS-1(比較)	PH-3(併用(1))	0.05	98	0.17	比 較
106	F	(7)	なし	0.06	114	0.12	本発明
107	G	RS-1(比較)	なし	0.06	100	0.08	比 較
108	H	RS-1(比較)	PH-3(併用(1))	0.06	101	0.19	比 較
109	I	(12)	なし	0.08	117	0.12	本発明
110	J	(17)	なし	0.08	110	0.11	本発明

【0157】

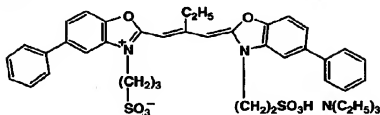
* * 【化21】

比較の感光色素

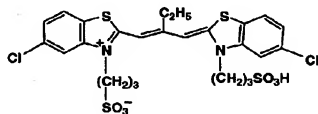
BS-1



GS-1



RS-1



【0158】

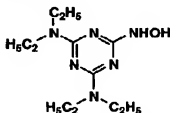
40 【化22】

併用の化合物

PH-3(併用(1))



PH-6(併用(1))



【0159】表3から明らかなように、比較の試料に比べ本発明のメチン色素（感光色素）はカブリを大きく上げることなく、高感度が達成できた。また、保存時のカブリも比較の感光色素に比べて大きく劣化することはない。

【0160】また、本発明の部分構造をメチン色素に組み込まずに別途に併用の化合物として比較の感光色素に添加併用した場合に比べても、本発明のメチン色素（感光色素）は明らかに優れて有意性を示した。

【0161】実施例2

実施例1の乳剤A～乳剤Jの調製における感光色素を、*

* 等モル（ 4.8×10^{-4} モル/モル Ag）の表4に示す感光色素に変えた他は実施例1の乳剤A～乳剤Jの調製と同様にして、乳剤K～乳剤Tを作製した。

【0162】【試料201～210の作製】得られた乳剤K～乳剤Tを用いて、実施例1と同様にして、試料201～210を作製し、実施例1と同様にして評価した。

【0163】各試料に使用したメチン色素、添加剤及び評価結果を表4に示す。

【0164】

【表4】

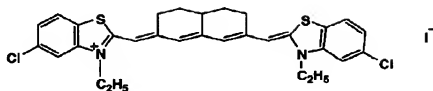
試料 No.	乳剤	感光色素	かぶり	感度	保存性 (Δかぶり)	備 考
201	K	比較(1)	0.22	100	0.18	比 較
202	L	比較(2)	0.21	95	0.17	比 較
203	M	(19)	0.27	119	0.20	本発明
204	N	(20)	0.28	129	0.24	本発明
205	O	(21)	0.26	116	0.20	本発明
206	P	(22)	0.25	114	0.21	本発明
207	Q	(23)	0.24	124	0.22	本発明
208	R	(24)	0.27	121	0.21	本発明
209	S	(28)	0.28	126	0.22	本発明
210	T	(30)	0.26	118	0.19	本発明

【0165】

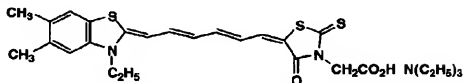
【化23】

67
比較の感光色素

比較(1)



比較(2)



【0166】表4から明らかなように、本発明のメチン色素（感光色素）を用いると、比較の感光色素・比較1と比較2を用いた場合に比べ、カブリを大きくすることなく高感度が達成できた。また、保存時のカブリも比較の感光色素を用いた場合に比べて大きく劣化することはなかった。

【0167】実施例3

実施例1における乳剤の調製において、乳剤Em-1を58℃に昇温したあと、表5に示す感光色素及び併用の*

*化合物を表5に示すように同時に添加する以外は同様にして、乳剤U～乳剤ABを作製した。

【0168】各試料に使用したメチン色素、併用の化合物及び評価結果を表5に示す。

【0169】感度の評価は、試料301～304に関しては301の感度を100とし、305～308に関しては305の感度を100とした相対値で示した。

【0170】

【表5】

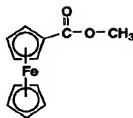
試料 No.	乳剤	感光色素 (添加量 mol/mol Ag)	併用の化合物 (添加量 mol/mol Ag)	相対感度 SG	SR	かぶり	備考
301	U	GS-1(4.8×10 ⁻⁴)	なし	100	—	0.05	比較
302	V	GS-1(4.8×10 ⁻⁴)	比較(3)(4.0×10 ⁻⁵)	102	—	0.16	比較
303	W	GS-1(4.6×10 ⁻⁴)	比較(4)(2.0×10 ⁻⁵)	108	—	0.12	比較
304	X	GS-1(4.6×10 ⁻⁴)	(7)(2.0×10 ⁻⁵)	120	—	0.11	本発明
305	Y	RS-1(4.8×10 ⁻⁴)	なし	—	100	0.06	比較
306	Z	RS-1(4.8×10 ⁻⁴)	比較(5)(4.0×10 ⁻⁵)	—	104	0.15	比較
307	AA	RS-1(4.6×10 ⁻⁴)	比較(6)(2.0×10 ⁻⁵)	—	110	0.12	比較
308	AB	RS-1(4.6×10 ⁻⁴)	(12)(2.0×10 ⁻⁵)	—	135	0.10	本発明

【0171】

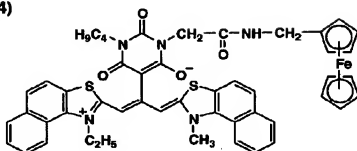
【化24】

69
併用の化合物

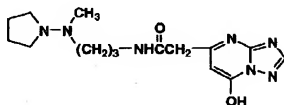
比較(3)



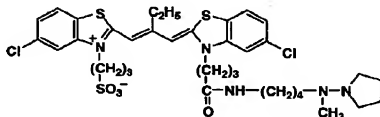
比較(4)



比較(5)



比較(6)



【0172】表5から明らかなように、従来のメチン色素（比較）に、本発明の化合物を併用することにより、比較化合物を併用した場合に比べ、カブリを大きくすることなく高感度が達成できた。

【0173】実施例4

〔熱現像感光材料の作製〕ハロゲン化銀／銀べヘネート完全石鹼を米国特許第3,839,049号明細書に記載の方法により作製した。上記のべヘネート50gに、メチルエチルケトン200g、トルエン100g、ポリビニルブチラール（PVB）25g、イソプロパノール200mlを加え、ホモジナイザーを用い、3000rpm、30分攪拌し分散液を作製した。次いで、30mlの臭化カルシウム（5%MeOH液）と10gのポリビニルピロリドンを追加し1時間攪拌し、更に、表6に記載の感光色素の0.025%メタノール液2ml、フ

タラジノンの0.5%メタノール液10ml、2'-メチレンビス（6-tert-ブチル-4-エチルフェノール）（還元剤）の10%アセトン溶液10mlを添加し、塗布液を調製した。

40 【0174】得られた塗布液を、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマーからなる下引きした厚さ180μmポリエチレンテレフタレート（PET）支持体に、銀量が1g/m²になるように塗布、乾燥して熱現像感光材料試料401～405を得た。

【0175】得られた感光材料を、センシトメトリック露光し、熱ローラを用い、120℃にて10秒間熱現像した。得られた画像の濃度を測定して特性曲線を得た。

【0176】《カブリ及び感度の評価》特性曲線の最小濃度値でカブリを評価した。

【0177】また、特性曲線からカブリ+0.15の光

半濃度を与える露光量(E)を求め、 $-\log E$ を算出して感度とし、試料401の感度を100とした相対値で示した。

【0178】以上の経過および結果を表6に示す。

【0179】

【表6】

試料No.	感光色素	かぶり	感度	備考
401	比較(1)	0.21	100	比較
402	比較(2)	0.23	97	比較
403	(20)	0.24	123	本発明
404	(28)	0.26	125	本発明
405	(34)	0.23	117	本発明

*【0180】表6から、本発明の熱現像銀塩写真感光材料(熱現像ハロゲン化銀写真感光材料)試料は高感度で、熱カブリに關しても良好であることが判った。

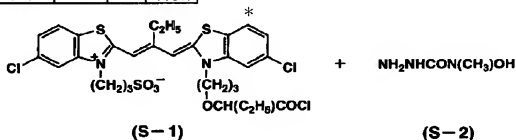
【0181】実施例5

〈本発明のメチン色素の例示メチン色素(12)の合成〉

合成スキーム

【0182】

【化25】



→ 本発明の例示メチン色素(12)

【0183】(S-1) 1.0g (0.0015mol)、アセトニトリル100ml、クロロホルム100mlに(S-2) 0.3g (0.003mol)を加え、室温で3時間攪拌した。反応溶液の溶媒を減圧留去したあとに、シリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒メタノール/クロロホルム=2/5)で精製を行い、本発明の例示メチン色素(12) 0.56g (収率49%)、 $\lambda_{\max}=554\text{nm}$ 、 $\epsilon=1.34 \times 10^4$ (エタノール)を得た。

※タノール)を得た。

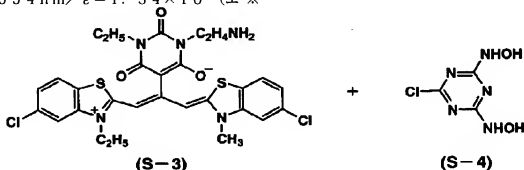
【0184】実施例6

〈本発明のメチン色素の例示メチン色素(16)の合成〉

合成スキーム

【0185】

【化26】



→ 本発明の例示メチン色素(16)

【0186】(S-3) 0.9g (0.0015mol)、アセトニトリル100ml、クロロホルム100mlに、(S-4) 0.5g (0.003mol)をピリジン100mlに溶解した溶液を加え、室温で5時間攪拌した。反応溶液の溶媒を減圧留去したあとに、シリ

カゲルクロマトグラフィー(展開溶媒メタノール/クロロホルム=2/5)で精製を行い、本発明の例示メチン色素(16) 0.45g (収率40%)、 $\lambda_{\max}=556\text{nm}$ 、 $\epsilon=1.09 \times 10^4$ (エタノール)を得た。

【0187】

【発明の効果】本発明により、保存安定性やかぶりの劣化を伴わずに、高感度に分光増感された新規なメチン色*

* 素を用いたハロゲン化銀写真感光材料、熱現像ハロゲン化銀写真感光材料を提供することができた。また、新規なメチン色素を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 ▲台▼場 信一
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
社内

F ターム(参考) 2H023 CA06 CA07
2H123 AB00 AB03 AB18 BB00 BB23
CB00 CB03
4H056 CA01 CA02 CA05 CB01 CB06
CC02 CC08 CE03 CE06 DD06
DD19 DD23 DD28 DD29 FA03
FA05